

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/005528

International filing date: 25 March 2005 (25.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-355520  
Filing date: 08 December 2004 (08.12.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 12 May 2005 (12.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 4 年 1 2 月 8 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 3 5 5 5 2 0

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号

The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

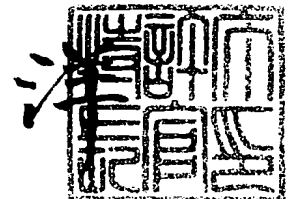
J P 2 0 0 4 - 3 5 5 5 2 0

出 願 人  
Applicant(s): トピー工業株式会社  
国立大学法人東北大学

2 0 0 5 年 4 月 2 0 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】	特許願
【整理番号】	TP0038
【提出日】	平成16年12月 8日
【あて先】	特許庁長官殿
【国際特許分類】	B01D 53/22 B01D 67/00 B01D 71/02 C01B 3/50
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都千代田区四番町5番地9 トビー工業株式会社内
【氏名】	杉山 雅治
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都千代田区四番町5番地9 トビー工業株式会社内
【氏名】	大原 正樹
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都千代田区四番町5番地9 トビー工業株式会社内
【氏名】	五十嵐 貴教
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都千代田区四番町5番地9 トビー工業株式会社内
【氏名】	望月 淳夫
【発明者】	
【住所又は居所】	宮城県仙台市青葉区片平2丁目1番1号 東北大学内
【氏名】	木村 久道
【発明者】	
【住所又は居所】	宮城県仙台市青葉区片平2丁目1番1号 東北大学内
【氏名】	井上 明久
【特許出願人】	
【識別番号】	000110251
【氏名又は名称】	トビー工業株式会社
【特許出願人】	
【識別番号】	504157024
【氏名又は名称】	国立大学法人東北大学
【代理人】	
【識別番号】	100092901
【弁理士】	
【氏名又は名称】	岩橋 祐司
【持分の割合】	50/100
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	015576
【納付金額】	8,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	特許請求の範囲 1
【物件名】	明細書 1
【物件名】	図面 1
【物件名】	要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

多孔質支持体表面に、ピンホールのない金属ガラス溶射被膜が積層されていることを特徴とする複合積層体。

【請求項 2】

請求項 1 記載の複合積層体において、金属ガラス溶射被膜がガス選択透過性を有することを特徴とする複合積層体。

【請求項 3】

請求項 2 記載の複合積層体において、選択されるガスが水素であることを特徴とする複合積層体。

【請求項 4】

請求項 1 ～ 3 の何れかに記載の複合積層体において、金属ガラス溶射被膜の厚みが 1 ～ 1 0 0 0  $\mu\text{m}$ であることを特徴とする複合積層体。

【請求項 5】

請求項 1 ～ 4 の何れかに記載の複合積層体において、多孔質支持体の細孔径が 0 . 1 ～ 1 0 0 0  $\mu\text{m}$ の範囲であることを特徴とする複合積層体。

【請求項 6】

請求項 1 ～ 5 の何れかに記載の複合積層体において、形状がチューブ状であることを特徴とする複合積層体。

【請求項 7】

請求項 2 ～ 6 の何れかに記載の複合積層体を用いたガス分離膜。

【請求項 8】

多孔質支持体表面に金属ガラスを高速フレーム溶射し、多孔質支持体表面にピンホールのない金属ガラス溶射被膜を積層することを特徴とする複合積層体の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】複合積層体、これを用いたガス分離膜ならびにその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、多孔質支持体上に金属膜を有する複合積層体、特に混合ガス中から水素ガスなどの特定のガスを選択的に分離するガス分離膜に利用可能な複合積層体ならびにその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、様々なガス透過膜が検討されているが、最近ではクリーンエネルギーとして水素燃料への関心が高まり、燃料電池開発との関連から特に水素分離膜に対するニーズが高まっている。

水素選択透過性の金属膜を用いた水素分離膜は高純度水素製造に利用されており、その原理は、高圧力の原料ガス（水素を含有する混合ガス）を水素透過性金属膜の片面に接触させ、水素のみを透過させて高純度水素を反対側から得るというものである。PdやPd合金（Pd-Ag合金等）からなるPd系金属膜は、水素選択性が高く水素透過速度が速いため、水素分離膜としてよく用いられる。

【0003】

しかしながら、Pdは大変高価な貴金属であり、PdやPd合金よりも安価な材料からなる代替製品が求められている。PdやPd合金の代替製品として、例えば特許文献1には、アモルファス結晶構造を有するニオブ合金箔からなる水素分離膜が開示されているが、水素分離は一般に数百度以上の温度域で実施されるため、安定性の点で十分な性能のものは得られていない。

【0004】

また、水素透過性能を高めるためには、金属膜を薄膜化して水素透過速度を大きくすること、ならびに水素分離膜の両面にかかる圧力差を大きくすることが望ましい。しかし、薄膜化すれば大きな圧力差に耐え得る機械的強度が得られないため、多孔質支持体上に水素透過性金属膜を形成し、金属膜の薄膜化と機械的強度との両立を図ることが行われている。

【0005】

多孔質支持体上に水素透過性金属膜を形成させる方法として、例えば、特許文献2などには、圧延等の手段で薄膜化したPd系膜を金属多孔質支持体に貼り合わせて水素分離膜とすることが記載されている。

【0006】

しかしながら、圧延による薄膜化では、一般に圧延ロールと母材である圧延素材板との間に直径数 $\mu\text{m}$ の異物が介在することが多く、これを完全に除去することは難しい。このため、圧延時に異物の噛み込みが発生して、厚み方向に貫通した欠陥を生じることがある。また、薄膜は破損しやすく帯電もしやすいため、加工時のハンドリングが難しくなって歩留まりが低下するという問題もある。

また、圧延成型によって合金箔を作製しようとする、特殊な圧延条件や焼鈍工程の繰り返しが必要となり生産コストは極めて高いものとなる。また、箔を作製する際に焼鈍を繰り返すと、箔中の元素分布が偏析する場合がある。また、このような作業は合金の酸化を防止するために不活性ガス雰囲気中で行われなければならないが、圧延工程や焼鈍工程を不活性ガス雰囲気中で行おうとすると装置が大型化する。

【0007】

また、特許文献3などには、めっきにより金属多孔体表面にPd系膜を形成することが記載されている。

また、特許文献4などには、蒸着により金属多孔質支持体表面にPd系膜を形成することが記載されている。

しかしながら、メッキや蒸着などでは多孔質支持体表面に直接膜を形成できるが、多孔

質体の細孔を完全に塞ぐには非常に時間がかかり生産性が悪い。また、細孔中心部で膜厚が薄くなって耐圧性が不十分であったり、ピンホールを完全になくすることが困難であるなどの問題があった。

#### 【0008】

また、特許文献5には、減圧プラズマ溶射によりPd系膜を多孔体表面に形成することが記載されている。

減圧プラズマ溶射法では、減圧されたチャンバー内で無酸素雰囲気中で行うため、溶射材料の酸化はなく高純度の被膜が形成できるものの、一般に溶射被膜は気孔が多く、そのまま水素透過分離膜に適用することは困難である。

#### 【0009】

【特許文献1】特開2004-42017号公報

【特許文献2】特開平5-76738号公報

【特許文献3】特開平5-123548号公報

【特許文献4】特開平10-297906号公報

【特許文献5】特開平6-91144号公報

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0010】

本発明は上記従来技術の課題に鑑みなされたものであり、その目的は、上記課題を全て解決し、ガス分離膜としても十分利用可能な多孔質支持体と金属薄膜との複合積層体ならびにその簡便な製造方法を提供することにある。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0011】

上記課題を達成するために本発明者らが鋭意検討を行った結果、多孔質支持体表面に金属ガラスを溶射することにより、緻密でピンホールのない均一なアモルファス相からなる金属ガラス溶射被膜を多孔質支持体表面に容易に積層できること、そして水素など特定のガスに対して選択的透過性を有する金属ガラスを用いれば、得られた複合積層体を封孔処理せずともガス分離膜として十分に利用可能であることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明にかかる複合積層体は、多孔質支持体表面に、ピンホールのない金属ガラス溶射被膜が積層されていることを特徴とする。

#### 【0012】

本発明の複合積層体において、金属ガラス溶射被膜がガス選択透過性を有することが好適であり、さらには、選択されるガスが水素であることが好適である。

また、金属ガラス溶射被膜の厚みが1～1000 $\mu$ mであることが好適である。

また、多孔質支持体の細孔径が0.1～1000 $\mu$ mの範囲であることが好適である。

また、本発明の複合積層体において、形状がチューブ状であることが好適である。

本発明にかかるガス分離膜は、前記何れかに記載の複合積層体を用いる。

また、本発明にかかる複合積層体の製造方法は、多孔質支持体表面に金属ガラスを高速フレイム溶射し、多孔質支持体表面にピンホールのない金属ガラス溶射被膜を積層することを特徴とする。

#### 【発明の効果】

#### 【0013】

本発明によれば、金属ガラスを多孔質支持体表面に高速フレイム溶射することにより、緻密でピンホールがなく、均一なアモルファス相からなる金属ガラス溶射被膜を多孔質支持体表面に強固かつ直接的に積層することができる。よって、金属ガラスとして、水素などのガス選択透過性を有するものを用いれば、特に封口処理せずとも水素などガス分離膜として十分使用できる。また、本発明においては溶射被膜が均一なアモルファス相として得られるため、結晶質金属に比べて水素脆化が少なく、耐食性や強度にも優れる。また、高速フレイム溶射は大気中で行うことができるので製造が容易である。

## 【発明を実施するための最良の形態】

### 【0014】

図1に、本発明にかかる複合積層体の一例を示す。図1の複合積層体10においては、多孔質支持体12の片側表面上に金属ガラス溶射被膜14が積層されている。多孔質支持体12は、厚さ方向に貫通した複数の細孔16を有しており、細孔16の一方の開口部は金属ガラス溶射被膜14により完全に塞がれている。なお、細孔は一定の形状や向きに揃っている必要はなく、例えば、セラミックのポーラス材や金属不織布などのように、多孔質支持体を貫通する孔を有していればよい。金属ガラス溶射被膜14は、多孔質支持体12の細孔16の開口部に若干侵入していることがある。金属ガラス溶射被膜14は多孔質支持体12表面に強固に接合している。

### 【0015】

金属ガラス溶射被膜14がガス選択透過性を有する場合には、該複合積層体をガス分離膜として利用できる。例えば、水素ガス選択透過性を有する場合、水素を含む混合ガス（原料ガス）が金属ガラス溶射被膜14に接触すると水素ガスのみが金属ガラス溶射被膜14を透過し、次いで多孔質支持体12の細孔16を通過する。この水素ガスを回収することにより高純度の水素ガスを得ることができる。

図2は、チューブ状の複合積層体10の一例を示し、チューブ状の多孔質支持体12の外側表面には水素ガス選択透過性を有する金属ガラス溶射被膜14が積層されている。このような複合積層体では、チューブ内の中空部が、金属ガラス溶射被膜14を透過し、多孔質支持体12を通過してきた高純度水素ガスの流路となる。

分離膜として用いる際の分離条件としては適宜設定可能であるが、例えば、供給される混合ガスの温度を500℃、混合ガス圧を1MPa、透過側の圧力を0.1MPaとすることができる。

### 【0016】

多孔質支持体12の材質、構造、形状、サイズなどは様々なものが提案されており、目的に応じて選択することができる。例えば、形状としてはシート状、繊維状、板状、チューブ状などがある。材質としては、炭素鋼、ステンレス、アルミニウムなどの金属やセラミック等の無機材料、あるいは有機高分子材料などがある。金属多孔体は機械的強度、他部材との接合性、耐熱性、コストなどの点で有利なことが多い。

なお、金属性の多孔質支持体を用いた場合、水素分離膜として高温で長期に運転した場合に、溶射被膜と金属製支持体との拡散反応により分離能が低下することがある。このような場合には、多孔質支持体12と溶射被膜14との間に相互拡散を抑制するバリア層を設けることができる。例えば、特許文献2では、CVD法などによりセラミックをバリア層として設けている。

また、溶射被膜14の表面には、水素透過性能等を改善するために、さらにPd膜などを公知の方法により被覆することもできる。

### 【0017】

多孔質支持体12の細孔16は、細孔径が0.1～1000μm、好ましくは1～100μm、隣接する細孔同士の間隔が2～50μmの範囲からそれぞれ設定するのがよい。多孔質支持体の細孔径や開口率が大きいほどガスの通気性はよいが、支持体としての機械的強度が不足する。また、細孔径が大きすぎると、細孔を完全に塞ぐために溶射被膜が厚膜になってしまい、ガス透過速度が小さくなってしまうことがある。

なお、図1の多孔質支持体12は、厚さ0.1mmのSUS430からなり、厚み方向に貫通する細孔16の断面形状（開口部形状）は長径50μm、短径10μmの長方形で、隣接する細孔同士の間隔は20μmであるが、これに限定されるものではない。

### 【0018】

細孔の形状も特に制限されるものではなく、その開口部の形状は円形、楕円、方形、線形、不定形などが挙げられる。

本発明においては、細孔径や断面形状、あるいは材質の異なる多孔質基材を通気性や機械的強度等を考慮して最良となるように適宜重ね合わせて使用することができる。例えば

、溶射被膜に近いほど開口径が小さくなるように複数枚重ねて使用することができる。

#### 【0019】

次に金属ガラス溶射被膜について説明する。

近年、過冷却液体状態の温度幅が比較的広く、金属融体を $0.1 \sim 100 \text{ K/s}$ 程度のゆっくりとした冷却速度で冷却しても、過冷却液体状態を経過してガラス相に凝固する合金が見い出され、これらは金属ガラスあるいはガラス合金 (glassy alloy) と呼ばれて、従来のアモルファス合金とは区別されている。金属ガラスは、(1) 3元系以上の金属ガラスからなる合金で、且つ(2) 広い過冷却温度域を有する合金と定義されており、耐食性、耐摩耗性等に極めて高い性能を有し、より緩慢な冷却によって非晶質固体が得られるなどの特徴を有する。金属ガラス合金はアモルファス金属の一つとして考えられているが、最近ではナノクリスタルの集合体との見方もされている。

#### 【0020】

金属ガラスは、加熱時に、結晶化前に明瞭なガラス遷移と広い過冷却液体領域を示す。

すなわち、金属ガラスをDSC (示差走査熱量計) を用いてその熱的挙動を調べると、温度上昇にともない、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) を開始点としてブロードな広い吸熱温度領域が現れ、結晶化開始温度 ( $T_x$ ) でシャープな発熱ピークに転ずる。そしてさらに加熱すると、融点 ( $T_m$ ) で吸熱ピークが現れる。金属ガラスの種類によって、各温度は異なる。 $T_g$  と  $T_x$  の間の温度領域  $\Delta T_x = T_x - T_g$  が過冷却液体領域であり、 $\Delta T_x$  が  $10 \sim 130 \text{ K}$  と非常に大きいことが金属ガラスの一つの特徴である。 $\Delta T_x$  が大きい程、結晶化に対する過冷却液体状態の安定性が高いことを意味する。

過冷却液体が安定化するための組成に関しては、(1) 3成分以上の多元系であること、(2) 主要3成分の原子径が互いに12%以上異なっていること、及び(3) 主要3成分の混合熱が互いに負の値を有していること、が経験則として知られている (ガラス合金の発展経緯と合金系：機能材料、vol. 22, No. 6, p. 5-9 (2002))。

#### 【0021】

本発明においては、 $\Delta T_x = T_x - T_g$  (ただし  $T_x$  は結晶化開始温度、 $T_g$  はガラス遷移温度を示す) の式で表される過冷却液体領域の温度間隔  $\Delta T_g$  が  $20 \text{ K}$  以上である金属ガラスが好適に用いられる。このような金属ガラスとしては、メタル-メタロイド (半金属) 系金属ガラス合金、メタル-メタル系金属ガラス合金、ハード磁性系金属ガラス合金などが挙げられる。

メタル-メタロイド系金属ガラス合金は、 $\Delta T_x$  が  $35 \text{ K}$  以上、組成によっては  $50 \text{ K}$  以上という大きな温度間隔を有していることが知られている。本発明においては  $\Delta T_x$  が  $20 \text{ K}$  以上、さらには  $40 \text{ K}$  以上の金属ガラスであることが好ましい。

#### 【0022】

一方、Pdの他、Nb、V、Ti、Ta、Zrなどの金属が水素透過性能を有することが知られており、このような金属を中心とする金属ガラスは、水素選択透過性を発揮し得る。例えば、特許文献1に記載された、Nb-Ni-Zr系、Nb-Ni-Zr-Al系、Nb-Ni-Ti-Zr系、Nb-Ni-Ti-Zr-Co系、Nb-Ni-Ti-Zr-Co-Cu系、Nb-Co-Zr系や、Ni-V-(Zr, Ti)系、Co-V-Zr系、Cu-Zr-Ti系などが挙げられる。

#### 【0023】

もちろん、ガス透過性が特に要求されない用途の場合には、目的に応じた金属ガラスを用いて複合積層体とすることができる。多孔質支持体は軽量化基材として有利であり、これに金属ガラスを被覆すれば金属ガラスの優れた機能性が付与された軽量部材を得ることができる。

#### 【0024】

このような金属ガラスの一つの例として、例えば、複数の元素 (3金属元素以上) から構成され、その主成分が少なくともFe基、Co基、Ni基、Ti基、Zr基、Mg基、Cu基、Pd基のいずれかひとつを30~80質量%の範囲で含有するものが挙げられる。さらに、VIa族元素 (Cr, Mo, W) を10~40質量%、IVb族元素 (C, Si,



Ge, Sn)を1~10質量%の範囲で各グループから少なくとも1種類以上の金属を組み合わせてもよい。また、鉄族元素、およびこれらに目的に応じて、Ca, B, Al, Nb, N, Hf, Ta, Pなどの元素が10%以内の範囲で添加される。これらの条件により、高いガラス形成能を有することになる。

#### 【0025】

金属ガラス溶射被膜14は、多孔質支持体12表面に金属ガラスを溶射することにより積層される。

金属の溶射被膜では一般に気孔が多く、そのため多孔質の基材上に溶射した場合には、溶射被膜を厚くしても、基材の孔を完全に塞ぐことは難しい。

本発明では、金属ガラス粒子を過冷却状態で多孔質支持体表面に衝突させることにより、多孔質支持体表面に緻密且つ均一なアモルファス相の金属ガラス皮膜を短時間で強固かつ容易に形成することができる。

#### 【0026】

アモルファス固体状態にある金属ガラスを加熱した場合、 $T_g$ 以下の温度ではアモルファス固体状態のままであるが、 $T_g \sim T_x$ では過冷却液体状態、 $T_x \sim T_m$ では結晶固体状態、 $T_m$ 以上では液体となる。

過冷却液体領域では、金属ガラスは粘性流動を示し、粘性が低い。このため、過冷却液体状態にある金属ガラスが多孔質支持体表面に衝突すると、瞬時に薄く潰れて支持体表面に広がり、厚みが非常に薄い良好なスプラットを形成することができる。そして、このようなスプラットの堆積により、気孔が非常に少なくピンホールのない緻密な膜を形成することができる。

溶射被膜と支持体表面とは強固に接合する。また、溶射における衝突時には溶射粒子の一部が多孔質支持体の細孔の開口部付近で内部に若干侵入するので、アンカーとしての役目も果たす。

#### 【0027】

また、スプラットは過冷却液体状態から冷却されるので、結晶相を生成せず、アモルファス相のみが得られる。すなわち、アモルファス固体状態と過冷却液体状態とは可逆的であるため、過冷却液体状態にある金属ガラスを冷却すれば、冷却速度によらずアモルファス固体状態の金属ガラスを得ることができる。これに対し、過冷却液体状態と結晶固体状態とは不可逆であるため、結晶固体状態の金属ガラスをそのまま室温まで冷却しても、結晶固体状態のままであり、 $T_m$ 以上で融解して液体状態にある金属ガラスを冷却した場合には、冷却速度によっては結晶相が生成してしまう。

アモルファス金属は結晶質金属に比べて水素脆化が少なく、耐食性や強度にも優れる。金属ガラス被膜中に結晶相が含まれる場合には、このような金属ガラスの優れた性能が損なわれる。

#### 【0028】

さらに、大気中での溶射の場合、材料を熔融状態で衝突させる従来の溶射方法では、溶射材料の酸化物が皮膜中に含まれてしまい、皮膜の特性に悪影響を及ぼすが、本発明では過冷却液体状態で衝突させるので、大気中で溶射したとしても酸化の影響がほとんどない。

従って、本発明の方法によれば、溶射により、均一な金属ガラスのアモルファス固体相からなり、且つピンホールのない緻密な金属皮膜を多孔質支持体表面に強固かつ容易に得ることができる。

本発明においては、金属ガラス皮膜中の気孔は非常に少ない（気孔率は10容積%以下、好ましくは2容積%以下）。また、気孔径は皮膜の膜厚よりもごく小さく、皮膜を貫通するような連続気孔は存在しない。

#### 【0029】

金属と基材との接合は一般に圧接、溶接などの方法がとられるが、界面における両者の組織の親和性が密着強度、はがれなどの耐久性に大きな影響を与える。また両者の間には材料特有の熱膨張係数の差が存在するため膨張係数のマッチングが重要である。金属ガラ

スは、その組織構造から金属に比べ熱膨張係数は低く、柔軟性に富むので、界面形成能にも優れている。

#### 【0030】

溶射方法としては、大気圧プラズマ溶射、減圧プラズマ溶射、フレイム溶射、高速フレイム溶射（HVOF）、アーク溶射などがあるが、高速フレイム溶射がピンホールのない高密度膜を得る上で特に優れている。

図3は、高速フレイム溶射（HVOF）装置の一例の概略図である。同図に示すように、HVOF装置は溶射ガン30を備え、該溶射ガン30の基部（図中左方）から燃料パイプ32及び酸素パイプ34を介してそれぞれ燃料及び酸素が供給され、溶射ガン30のフレイム端（図中右方）には高速の燃焼炎（ガスフレイム）36が形成される。そして、この溶射ガン30のフレイム端に近接して溶射材料供給パイプ38が設けられ、該パイプ38から溶射材料粉末が搬送ガス（N<sub>2</sub>ガスなど）により圧送供給される。

#### 【0031】

そして、パイプ38により供給された溶射材料粉末粒子は、ガスフレイム36中で加熱及び加速される。この加速粒子（溶射粒子）40は高速で基材42の表面に衝突し、基材表面で急速に冷却されて凝固し、偏平なスプラットを形成する。このようなスプラットの堆積により、溶射皮膜44が形成される。

燃料としては、灯油、アセチレン、水素、プロパン、プロピレン等を用いることができる。

溶射粉末の粒径は、特に問題のない限り制限されないが、10～80μm、さらには20～50μmが好適に使用できる。溶射粒子はミクロンオーダーで大きく、これが衝突により基材表面で薄く潰れて多孔質支持体の細孔を広く覆うことができるため、気相法などに比べ極めて短時間で細孔を完全に塞ぐことができる。

#### 【0032】

本発明においては、あらかじめ原料を金属ガラスの状態（アモルファス）にする。原料は基本的に粒状あるいは粉体状が好ましいが、これに限定されるものではない。作成方法としてはアトマイズ法、ケミカルアロイング法、メカニカルアロイング法などがあるが、生産性を考慮すればアトマイズ法が好ましい。

このような方法により金属、合金、セラミック、樹脂などの材料表面に金属ガラスを溶射し、緻密な金属ガラスのアモルファス溶射皮膜を形成することができる。特に銅、ステンレスなどの耐熱性、熱容量、熱伝導の高い金属材料には好適に溶射できる。

溶射による積層では、支持体に直接金属膜を形成できるので、金属箔を支持体と接合するための工程は不要である。

また、積層体をチューブ状としたい場合には、チューブ状の多孔質支持体に直接溶射してもよいし、シート状や板状の多孔質支持体に溶射した後、これをチューブ状に成形してもよい。

#### 【0033】

溶射では、めっきや蒸着などに比べて厚い皮膜（1000μm以上）を得ることも可能であるが、ガス分離膜として使用する場合には、金属ガラス溶射被膜の膜厚は1～1000μm、さらには20～200μmであることが好適である。多孔質支持体への溶射では衝突時に溶射粒子が細孔内に侵入するので、基材の温度、金属ガラスの種類や溶射条件などにより、溶射被膜の最表面から細孔内部にかけての膜厚を1～1000μmの範囲に制御可能である。

なお、金属ガラス溶射皮膜は均一の膜厚に形成してもよいし、必要に応じて傾斜膜とすることもできる。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0034】

【図1】本発明の一実施例にかかる複合積層体の断面図である。

【図2】本発明の一実施例にかかるチューブ状複合積層体の概略図である。

【図3】高速フレイム（HVOF）装置の一例の概略図である。

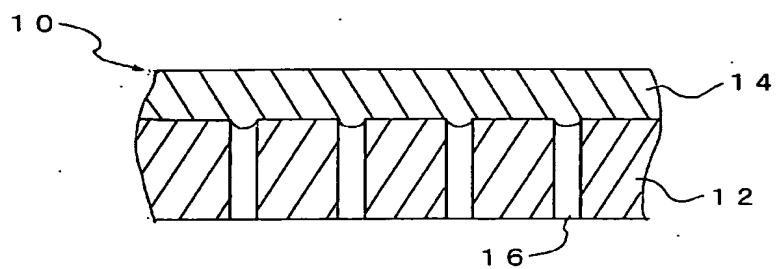
【符号の説明】

【 0 0 3 5 】

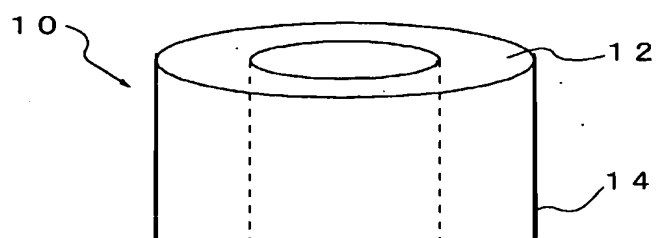
1 0	複合積層体
1 2	多孔質支持体
1 4	金属ガラス溶射被膜
1 6	細孔
3 0	溶射ガン
3 2	燃料パイプ
3 4	酸素パイプ
3 6	ガスフレーム
3 8	溶射材料供給パイプ
4 0	溶射粒子
4 2	基材
4 4	溶射皮膜

【書類名】 図面

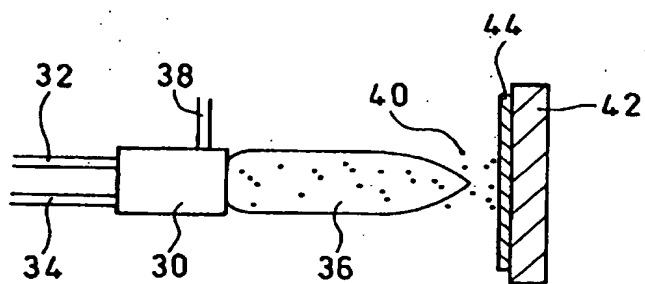
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ガス分離膜としても十分利用可能な多孔質支持体と金属ガラス薄膜との複合積層体ならびにその簡便な製造方法を提供する。

【解決手段】 多孔質支持体表面に、ピンホールのない金属ガラス溶射被膜が積層されている複合積層体。金属ガラスを多孔質支持体表面に高速フレイム溶射することにより、緻密でピンホールがなく、均一なアモルファス相からなる金属ガラス溶射被膜を多孔質支持体表面に強固かつ直接的に積層することができる。金属ガラスとして、水素などのガス選択透過性を有するものを用いれば、特に封口処理せずとも水素などガス分離膜として十分使用できる。また、本発明においては溶射被膜が均一なアモルファス相として得られるため、結晶質金属に比べて水素脆化が少なく、耐食性や強度にも優れる。また、高速フレイム溶射は大気中で行うことができるので製造が容易である。

【選択図】 図 1